

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (U3PT0)

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-190761

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)8月8日

C 04 B 35/58

1 0 4

F-7158-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 窒化アルミニウム質焼結体

① 特 願 昭62-20779

② 出 願 昭62(1987)1月30日

⑦ 発 明 者 宮 原 健 一 郎 鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

⑧ 出 願 人 京 セ ラ 株 式 会 社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

明 細 書

1. 発明の名称

窒化アルミニウム質焼結体

2. 特許請求の範囲

AlN を主体としCa化合物及びY化合物を含有する焼結体であって、前記化合物がCaO として0.1 ~4 質量%、Y₂O₃として0.2 ~10質量%含み、CaO 及びY₂O₃として結合する酸素量を焼結体の全酸素量から差し引いた残りの酸素量が3 質量%以下であり、且つSi含有量が0.7 質量%以下である熱伝導率が90 W/m・K 以上、相対密度が90% 以上であることを特徴とする窒化アルミニウム質焼結体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は熱伝導性の高い窒化アルミニウム質焼結体に関する。

(背景技術)

近年、LSI の発達に伴い、高集積回路、パワートランジスタ、レーザーダイオードなどの発熱量の大きい半導体素子を実装するために熱伝導率の

高い絶縁材料が必要とされてきている。

このような熱伝導率の高いセラミック材料としては、従来酸化ベリリウム(BeO) 系焼結体が用いられてきたが、その毒性のために使用範囲が限定されている。

そこで、酸化ベリリウムに変わる高熱伝導性基板材料として、熱伝導率が高く、しかも安定で、高温強度も高く、電気絶縁性のよい窒化アルミニウム(AlN) が使用されるようになってきている。

(先行技術)

窒化アルミニウム粉末は難焼結性であって、単味では焼結し難いため、窒化アルミニウム原料粉末に焼結助剤を添加して焼結体を製造することが行われており、適当な焼結助剤としては、周期律表のⅡa 族金属(アルカリ土類金属)もしくはⅢa 族金属(Yおよび希土類金属)の化合物、例えば代表的にはY₂O₃やCaO などを単独に添加することが提案されている。(特開昭60-127267 号公報、特開昭50-23411号公報)

(発明が解決しようとする問題点)

しかし乍ら、 Y_2O_3 単独添加では高熱伝導性を有する窒化アルミニウム質焼結体は得られるが、原料が高価であると同時に焼成温度が約1800℃以上と高く大量生産上不利である。一方、 CaO 単独添加では原料が安価であると同時に焼成温度が約1750℃以下と低温であり大量生産上有利ではあるが熱伝導率が低いと言う問題がある。

そこで、本発明者は上記問題点に鑑み鋭意研究の結果、 AlN を主体としこれに焼結体として Ca 化合物及び Y 化合物となるような焼結助剤を一定量複合添加し、焼成して得られた焼結体であってこの焼結体中の酸素量及び Si 量が一定量以下である焼結体は熱伝導率が高くかつ相対密度が充分であると共に低温焼成が可能であることを知見した。

(発明の目的)

本発明においては低温焼成が可能で比較的熱伝導率が高く充分な相対密度を有する大量生産に適した窒化アルミニウム質焼結体を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

が得られ、更に、各点 $K-Z-M-N-O-P-Q-R-S-K$ を結ぶ範囲内で120 W/m^2K 以上の熱伝導率が得られる。前記各点における CaO 及び Y_2O_3 の値について第1表に示す。

第 1 表

点	CaO (Wt%)	Y_2O_3 (Wt%)
A	0.1	10.0
B	3.0	10.0
C	4.0	7.0
D	4.0	0.2
E	0.1	0.2
F	1.8	10.0
G	2.7	7.0
H	2.7	3.0
I	1.0	0.2
J	0.1	1.1
K	0.2	4.8
L	0.5	4.8
M	1.0	6.8
N	1.9	6.8
O	1.9	4.8
P	2.5	4.8
Q	2.5	3.0
R	1.0	0.3
S	0.15	1.2

また、焼成温度については CaO の量が少なくなり、 Y_2O_3 の量が多くなるにつれて焼結温度が高くなる傾向にある。さらに、 Y_2O_3 又は CaO として結合する酸素量を焼結体全体の酸素量から差し引き

本発明によれば AlN を主体とし Ca 化合物及び Y 化合物を含有する焼結体であって、前記化合物が CaO として0.1～4重量%、 Y_2O_3 として0.2～10重量%含み、 CaO 及び Y_2O_3 として結合する酸素量を焼結体の全酸素量から差し引いた残りの酸素量が3重量%以下であり、且つ Si 含有量が0.7重量%以下である熱伝導率が90 W/m^2K 以上、相対密度が90%以上であることを特徴とする窒化アルミニウム質焼結体を提供する。

即ち、先ず、焼結体中の Y 化合物及び Ca 化合物の含有割合は Y_2O_3 として0.2～10重量%、 CaO として0.1～4重量%の範囲でなければならず、好ましくは Y_2O_3 として0.2～10重量%、 CaO として0.1～2.7重量%、より好ましくは Y_2O_3 として0.3～6.8重量%、 CaO として0.15～2.5重量%が適切である。

Y_2O_3 と CaO との量比としては第1図に示す如き、各点 $A-B-C-D-E-A$ を結ぶ線分の範囲内で90 W/m^2K 以上の熱伝導率が得られ、各点 $A-F-G-H-I-J-A$ を結ぶ線分の範囲内で100 W/m^2K 以上の熱伝導率

た残りの酸素量が3重量%以下であり、且つ Si の含有量が0.7重量%以下でなければならない。これら酸素又は Si は窒化アルミニウム原料粉末中に陽イオン不純物として既に存在していたり、混合粉砕中に混入するものであり、これらの混入量は Y 化合物と Ca 化合物との複合添加系の窒化アルミニウム質焼結体とした場合、上記範囲内となるように調整しなければ高い熱伝導率が得られない。

(実施例)

平均粒系0.5～3 μm で、 Si 含有量0.8重量%以下、 O_2 含有量3.1重量%以下の AlN 粉末に第2表の試料番号1～15、24～25及び点 A, I, H, G, C については CaC_2 と Y_2O_3 を第2表の試料番号16～23については $CaCO_3$ と Y_2O_3 を各々添加配合し、これをボールミルでメタノール中で充分湿式混合した。これにバラフィンワックスとステアリン酸及び若干量のバインダーを加えて混合したものを成形圧1000 Kg/cm^2 でプレス成形した。成形体は焼結体としては第2表に示す組成比となるように調整されている。次に得られた成形体を常法により300℃、

2時間真空中で脱バインディング処理後、真空中で第2表に示す焼成温度及び時間にて焼結させた。得られた各試料において絶対密度をアルキメデス法により測定し、これより相対密度を算定し、さらに熱伝導率をレーザーフラッシュ法で測定した。これらの結果を第2表に示す。

伝導率が得られている。前記各点は第1表にその値を示している。

(以下余白)

第2表から明らかなように本発明の試料番号1~25及び点A、I、H、G、Cは各々換算CaO量が0.1~4重量%の範囲内、換算Y₂O₃量が0.2~10重量%の範囲内、残りの酸素量が3重量%以下及びSi含有量が0.7重量%以下であり、焼成温度も1800℃以下であっても相対密度の95%以上にまで焼結しており、熱伝導率は91 W/m²・K以上が得られている。また上記試料番号の各々を第1図に示す如く換算CaOと換算Y₂O₃との重量比で図面上にプロットすると、各点A-B-C-D-E-Aを結ぶ線分の範囲内で90 W/m²・K以上の熱伝導率が得られ、各点A-F-G-H-I-J-Aを結ぶ線分の範囲内で100 W/m²・K以上の熱伝導率が得られ、さらに各点K-L-M-N-O-P-Q-R-S-Kを結ぶ線分の範囲内で120 W/m²・K以上の熱

第 2 表

試料番号 (表題例)	換算CaO量 (重量%)	換算Y ₂ O ₃ 量 (重量%)	残りの酸素量 (重量%)	Si量 (重量%)	焼成温度 (℃)	時間 (hr)	絶対密度 (g/cm ³)	相対密度 (%)	熱伝導率 (W/m ² ・K)
1	0.1	0.5	1.08	0.22	1700	1	3.14	95.2	98
2	0.1	3.0	1.23	0.18	1700	-	3.15	95.7	102
点 A	0.1	10.0	1.51	0.25	1800	-	3.30	97.7	105
3	0.5	1.5	1.44	0.22	1650	-	3.19	97.7	141
4	0.5	5.0	0.97	0.14	1700	-	3.28	98.7	117
5	0.5	0.7	1.34	0.27	1680	-	3.25	99.8	108
6	1.0	1.5	1.25	0.19	1680	-	3.21	98.5	139
点 I	1.0	0.2	1.12	0.29	1750	-	3.19	98.4	101
7	1.0	7.0	1.27	0.29	1700	-	3.29	99.1	113
8	1.6	10.0	2.10	0.17	1800	-	3.29	98.4	102
9	1.7	1.5	1.50	0.13	1750	-	3.24	100.0	108
10	2.0	0.5	1.46	0.49	1750	-	3.20	99.3	96
11	2.0	5.0	1.22	0.20	1700	-	3.27	99.9	109
12	2.5	10.0	1.96	0.19	1800	-	3.27	98.5	96
点 H	2.7	3.0	1.53	0.27	1700	-	3.24	100.2	106
点 G	2.7	7.0	2.33	0.08	1750	-	3.27	99.7	102
13	3.5	3.0	1.22	0.61	1700	-	3.19	99.1	93
14	3.5	8.5	1.63	0.53	1750	-	3.26	99.4	98
点 C	4.0	7.0	1.70	0.33	1750	-	3.27	100.5	91
15	0.4	0.7	1.09	0.01	1650	-	3.21	98.5	93
16	0.5	3.0	1.16	0.08	1680	-	3.26	99.5	127
17	0.5	7.0	1.68	0.07	1700	-	3.30	99.3	117
18	1.0	0.7	0.98	0.07	1680	-	3.20	99.0	112
19	1.0	1.0	0.77	0.02	1650	-	3.22	99.6	151
20	1.0	3.0	1.22	0.09	1700	-	3.27	100.4	127
21	1.0	5.0	1.68	0.11	1650	-	3.29	100.3	128
22	1.5	1.5	1.25	0.10	1650	-	3.22	99.9	138
23	1.5	6.0	1.23	0.13	1650	-	3.27	99.9	149
24	1.8	2.0	0.87	0.03	1700	-	3.23	99.6	157
25	2.2	4.5	1.31	0.02	1750	-	3.25	99.6	144

(比較例)

上記と同様のAlH粉末にCaC₂とY₂O₃を添加配合し、これをボールミルでメタノール中で充分湿式混合した。これにパラフィンワックスとステアリン酸および若干量のバインダーを加えて混合したものを成形圧1000Kg/cm²でプレス成形した。成形体は焼結体として第3表の組成比となるように調整される。得られた各試料も第3表に示す条件で焼成し、前記実施例と同様に絶対密度、相対密度及び熱伝導率を測定した。

(以下余白)

第 3 表

試料番号 (実施例)	焼成CaO量 (重量%)	焼成Y ₂ O ₃ 量 (重量%)	残りの酸素量 (重量%)	Si量 (重量%)	焼成温度 (℃)	時間 (hr)	絶対密度 (g/cm ³)	相対密度 (%)	熱伝導率 (W/m ² ·K)
26 (15)	0.5	0.0	1.30	0.11	1750	1	3.20	98.5	80
27 (16)	2.0	0.0	1.29	0.30	1700	-	3.18	98.9	73
29 (17)	(0.0)	1.5	1.27	0.29	1860	0.5	3.27	99.8	82
29 (18)	(0.0)	10.0	1.68	0.21	1860	0.5	3.35	99.1	87
30 (19)	(0.05)	3.1	1.79	0.22	1900	1	3.27	98.0	81
31 (20)	1.0	12.0	2.74	0.31	1900	-	3.33	98.5	75
32 (21)	3.1	0.08	1.48	0.52	1650	-	3.13	99.5	60
33 (22)	(4.5)	5.0	1.66	0.25	1800	-	3.22	100.0	69
34 (34)	0.5	1.5	3.08	0.06	1700	-	3.21	98.3	83
35 (35)	1.0	3.0	3.29	0.04	1700	-	3.28	100.2	77
36 (36)	1.7	1.5	1.50	(0.74)	1700	-	3.20	98.8	81
37 (37)	1.0	1.0	3.41	0.02	1650	-	3.23	99.4	89
38 (38)	1.8	2.0	4.15	3.03	1700	-	3.18	98.0	35
39 (39)	1.0	7.0	3.18	0.20	1700	-	3.33	100.3	86
40 (40)	2.0	0.5	1.25	(0.81)	1750	-	3.22	99.9	81
41 (41)	3.5	3.0	1.23	(0.95)	1700	-	3.22	100.1	79

第3表から理解されるように、換算 Y_2O_3 が0.0重量%となる(Yが含有されていない)組成を有する試料番号26及び27は焼成温度が1750℃以下と低くても熱伝導率80 W/m・K以下と低くなっている。

換算 CaO が0.0重量%となる(Caが含有されていない)組成を有する試料番号28及び29は焼成温度が1860℃と高くなっている。換算 CaO 及び換算 Y_2O_3 の含有量が規制範囲外の試料番号30～33は熱伝導率が低くなっている。また残りの酸素量及びSi量が規制範囲外の試料番号34～41も熱伝導率が劣化している。

上述の如く、換算 CaO 及び換算 Y_2O_3 としてCa及びYが規制範囲内で含有し、且つ残りの酸素量及びSi量が一定量以下含有している窒化アルミニウム質焼結体は熱伝導率が90 W/m・K以上と高く充分緻密化しており、熱放散性を必要とする半導体素子実装基板等の高熱伝導性基板に有効である。

4. 図面の簡単な説明

図面は第1表及び第2表に示す各試料の換算 CaO と換算 Y_2O_3 との含有量をプロットし、熱伝導

率と線分で示した説明図である。

出願人 京セラ株式会社



